

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-275574

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)11月6日

C 07 D 309/28

A 01 N 43/16

7375-4C

A-7215-4H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑥ 発明の名称 置換ジヒドロピランカルボン酸誘導体、その製造法およびそれを有効成分とする農園芸用殺菌剤

⑦ 特 願 昭63-107007

⑦ 出 願 昭63(1988)4月27日

⑦ 発 明 者 大 住 忠 司 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

⑦ 発 明 者 森 達 哉 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

⑦ 発 明 者 対 馬 和 礼 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

⑦ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

⑦ 代 理 人 弁理士 諸 石 光 瀬 外1名

最終頁に続く

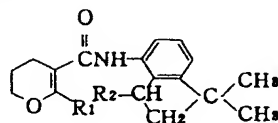
明 細 書

1. 発明の名称

置換ジヒドロピランカルボン酸誘導体、その製造法およびそれを有効成分とする農園芸用殺菌剤

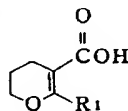
2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



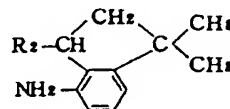
[式中、R₁は低級アルキル基を表わし、R₂は水素原子またはメチル基を表わす。]
で示される置換ジヒドロピランカルボン酸誘導体。

(2) 一般式



[式中、R₁は低級アルキル基を表わす。]

で示される置換ジヒドロピランカルボン酸またはその反応性誘導体と一般式



[式中、R₂は水素原子またはメチル基を表わす。]

で示される置換アミノインダン誘導体とを反応させることを特徴とする第1項記載の置換ジヒドロピランカルボン酸誘導体の製造法。

(3) 第1項記載の置換ジヒドロピランカルボン酸誘導体を有効成分として含有することを特徴とする農園芸用殺菌剤。

8. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、置換ジヒドロピランカルボン酸誘導体、その製造法およびそれを有効成分とする農園芸用殺菌剤に関する。

<従来の技術>

或る種のジヒドロピランカルボン酸誘導体に殺菌活性が認められることは、J. L. Huppatzら; Plant Disease 67, 45(1988)、特開昭52-88666号公報、特開昭50-106966号公報、B. Jankら; Pestic. Sci., 2, 48(1971)、G.A. Whiteら; Pesticide Biochemistry and Physiology, 5, 380(1975)等の文献に記載されている。

<発明が解決しようとする課題>

しかしながら、これらの文献に例示されている化合物は効力等の点で不充分であり、必ずしも満足すべきものとは言えず、かかる欠点の少ない薬剤の開発が望まれている。

<課題を解決するための手段>

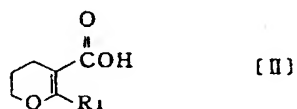
本発明者らは、このような状況に鑑み、優れた殺菌活性を有する化合物を開発すべく種々検討した結果、下記一般式〔I〕で示される置換ジヒドロピランカルボン酸誘導体が上述のような欠点の少ない優れた殺菌活性を有することを見

U

出. nuda)、各種作物の立枯病(Rhizoctonia solani)、白絹病(Corticium rolfsii)、ジャガイモ、ビートのリゾクトニア病(Rhizoctonia solani)、ナシの赤星病(Gymnosporangium haraeaeum)、リンゴの黒星病(Venturia inaequaris)、牧草、芝生等の葉腐病(Rhizoctonia solani)、白絹病(Corticium rolfsii)、葉さび病(Uromyces trifolii)、雪腐病(Typhula incarnata, T. ishikariensis)等が挙げられる。

次に本発明化合物の製造法について詳しく説明する。

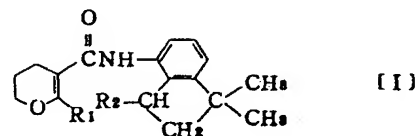
本発明化合物は、例えば一般式



〔式中、R₁は前記と同じ意味を表わす。〕
で示される置換ジヒドロピランカルボン酸またはその反応性誘導体と一般式

出し、本発明に至った。

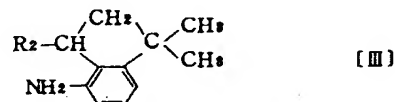
すなわち、本発明は、一般式



〔式中、R₁は低級アルキル基を表わし、R₂は水素原子またはメチル基を表わす。〕

で示される置換ジヒドロピランカルボン酸誘導体(以下、本発明化合物と称する。)、その製造法およびそれを有効成分として含有する農薬用殺菌剤を提供するものである。

本発明化合物が優れた効力を有する植物病害としては、たとえばイネの紋枯病(Rhizoctonia solani)、疑似紋枯病(Rhizoctonia oryzae, R. solani III B型)、ムギ類のさび病(Puccinia striiformis, P. graminis, P. recondita, P. hordei)、雪腐病(Typhula incarnata, T. ishikariensis)、裸黑穂病(Ustilago tritici,



〔式中、R₂は前記と同じ意味を表わす。〕

で示される置換アミノインダン誘導体とを反応させることによって製造することができる。

上記反応に於いて、溶媒は必ずしも必要ではないが、用いられる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、クロルベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、水等が挙げられる。

上記反応に用いられる試剤の量は、通常、一般式〔III〕で示される置換アミノインダン誘導体1当量に対して、一般式〔II〕で示される置換ジ

ヒドロピランカルボン酸またはその反応性誘導体は、0.4～1.5当量、好ましくは、0.5～1.1当量の範囲である。

上記反応温度は任意にとりうるが通常0℃から反応液の還流温度が好ましい。

使用する一般式〔II〕で示される置換ジヒドロピランカルボン酸あるいはその反応性誘導体としては、対応するカルボン酸、酸無水物、酸塩化物、酸臭化物、カルボン酸エステル等をあげることができ、使用する一般式〔II〕で示される置換ジヒドロピランカルボン酸あるいはその反応性誘導体に応じて適当な反応助剤の存在下に反応させることができる。たとえば、カルボン酸を使用する場合には、1-(3-ジメチルアミノプロピル)-8-エチルカルボジイミド、メチオダイド、ジシクロヘキシルカルボジイミド、三塩化リン等が使用でき、またカルボン酸エステルを使用する場合には、水酸化ナトリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等が使用できる。さらに酸ハロゲン化物または

酸無水物を使用する場合には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン等を使用することができる。

これら反応助剤は通常触媒量から2当量の範囲で使用されるが、好ましくは0.95～1.1当量で反応を行なうことができる。

反応終了後は、反応助剤あるいはその反応生成物をろ過あるいは水洗等により除去し、溶媒を留去すれば一般式〔I〕で示される置換ジヒドロピランカルボン酸誘導体を得ることができ、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、ジイソプロピルエーテル、ヘキサン、クロロホルム等で再結晶することによりさらに精製することもできる。

本発明化合物を殺菌剤の有効成分として用いる場合は、他の何らの成分も加えずそのまま用いてもよいが、通常は、固体担体、液体担体、界面活性剤その他の製剤用補助剤と混合して、乳剤、水和剤、懸濁剤、粒剤、粉剤、液剤等に製剤して用いる。

これらの製剤には有効成分として本発明化合物を、重量比で0.1～99.9%、好ましくは0.2～80%含有する。

固体担体としては、カオリンクレー、アッタパルジャイトクレー、ベントナイト、酸性白土、パイロフィライト、タルク、珪藻土、方解石、トウモロコシ穂軸粉、クルミ殻粉、尿素、硫酸アンモニウム、合成含水酸化珪素等の微粉末あるいは粒状物があげられ、液体担体としては、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類、イソプロパノール、エチレングリコール、セロソルブ等のアルコール類、アセトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、大豆油、綿実油等の植物油、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、水等があげられる。

乳化、分散、懸濁等のために用いられる界面活性剤としては、アルキル硫酸エステル塩、アルキル(アリール)スルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルりん酸エステル塩、ナフタ

レンスルホン酸ホルマリン縮合物等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤等があげられる。製剤用補助剤としては、リグニンスルホン酸塩、アルギン酸塩、ポリビニルアルコール、アラビアガム、CMC(カルボキシメチルセルロース)、PAP(酸性りん酸イソプロピル)等があげられる。

これらの製剤は、希釈せずそのまま、または例えば水で希釈して植物体に直接施用するか、あるいは土壌に施用する。

さらに詳しくは、上記製剤を植物体へ散布または散粉するか、土壌表面へ散布、散粉または散粒するか、あるいは必要に応じてその後さらに土壌と混和するなど種々の形態で使用できる。

また、種子処理剤として用いる場合には、種子粉衣処理、種子浸漬処理等して用いることが

できる。また、他の殺菌剤と混合して用いることにより、殺菌効力の増強をも期待できる。さらに、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、除草剤、植物生長調節剤、肥料、土壌改良剤と混合して用いることもできる。

なお、本発明化合物は、水田、畑地、果樹園、牧草地、芝生地等の殺菌剤の有効成分として用いることができる。

本発明化合物を殺菌剤の有効成分として用いる場合、その施用量は、気象条件、製剤形態、施用時期、方法、場所、対象病害、対象作物等によっても異なるが、通常1アールあたり0.5g～100g、好ましくは、1g～50gであり、乳剤、水和剤、懸濁剤、液剤等を水で希釈して施用する場合、その施用濃度は、0.001%～1%、好ましくは、0.005%～0.5%であり、粒剤、粉剤等は、なんら希釈することなくそのまま施用する。

<発明の効果>

本発明化合物は、種々の植物病原菌、特に担

子菌類に属する微生物による植物病害に対して卓効を示すことから、殺菌剤の有効成分として種々の用途に用いることができる。

<実施例>

以下に、本発明を製造例、製剤例および試験例によりさらに詳しく説明する。

まず、製造例を示す。

製造例1 (化合物(2)の合成)

1, 1, 8-トリメチル-4-アミノインダン0.80g(1.7mmol)およびピリジン0.28g(8.5mmol)をテトラヒドロフラン10mlに溶解させ、氷冷下、内温5℃以下で攪拌しながら、2-メチルジヒドロピランカルボン酸クロライド0.27g(1.7mmol)をテトラヒドロフラン8mlに溶解させた液を滴下した。滴下後、室温で一晩攪拌し、次いで水および酢酸エチルを加えて抽出した。有機層は5%塩酸、水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去して得られた結晶をn-ヘキサンで洗浄、乾燥し、N-

(1, 1, 8-トリメチル-4-インダニル)-2-メチルジヒドロピランカルボン酸アミド0.37gを得た。(収率78%)。

製造例2 (化合物(1)の合成)

2-メチルジヒドロピランカルボン酸0.20g(1.42mmol)および1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミドメチオダイド0.42g(1.42mmol)を塩化メチレン10mlに溶かし、室温にて1時間攪拌したのち、これに1, 1-ジメチル-4-アミノインダン0.23g(1.42mmol)を加え6時間還流下反応させた。次いで反応液に塩化メチレンおよび水を加え抽出し、有機層を濃縮後カラムクロマトグラフィー(展開液; n-ヘキサン: 酢酸エチル=80:20)で精製することにより、N-(1, 1-ジメチル-4-インダニル)-2-メチルジヒドロピランカルボン酸アミド0.17gを得た(収率42%)。

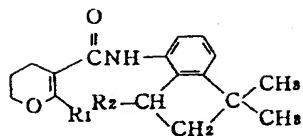
製造例3 (化合物(4)の合成)

2-エチルジヒドロピランカルボン酸エチル0.40g(2.17mmol)および1, 1, 8-トリメチル-4-アミノインダン0.38g(2.17mmol)をジメチルスルホキシド5mlに溶解させ、これに室温にて攪拌下60%油性水素化ナトリウム87mgを添加した。その後、80～90℃にて6時間攪拌した後、反応液を氷水にあげ酢酸エチルで抽出した。抽出液を水洗した後濃縮し、得られた残液をカラムクロマトグラフィー(展開液; n-ヘキサン: 酢酸エチル=80:20)で精製することにより、N-(1, 1, 8-トリメチル-4-インダニル)-2-エチルジヒドロピランカルボン酸アミド0.27gを得た。(収率40%)。

上記のような製造法によって製造できる本発明化合物のいくつかを第1表に示す。

第 1 表

一般式



で示される化合物

化合物番号	R ₁	R ₂	物 性
(1)	CH ₃	H	$n_D^{18.5}$ 1.5689
(2)	CH ₃	CH ₃	mp 119.1°C
(3)	C ₂ H ₅	H	$n_D^{21.0}$ 1.5587
(4)	C ₂ H ₅	CH ₃	$n_D^{21.0}$ 1.5512

次に製剤例を示す。なお、本発明化合物は第1表の化合物番号で示す。部は重量部である。

製剤例 1

本発明化合物(1)~(4)の各々50部、リグニンスルホン酸カルシウム8部、ラウリル硫酸ナトリウム2部および合成含水酸化珪素45

25%の懸濁剤各々を得る。

製剤例 5

本発明化合物(1)~(4)の各々2部、カオリンクレー88部およびタルク10部をよく粉砕混合して有効成分2%の粉剤各々を得る。

製剤例 6

本発明化合物(1)~(4)の各々10部、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル1部、水89部を混合し、有効成分10%の液剤各々を得る。

次に本発明化合物が殺菌剤の有効成分として有用であることを試験例で示す。なお、本発明化合物は、第1表の化合物番号で示し、比較対照に用いた化合物は第2表の化合物記号で示す。

部をよく粉砕混合して有効成分50%の水和剤各々を得る。

製剤例 2

本発明化合物(1)~(4)の各々10部、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル14部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム6部、キシレン70部をよく混合して有効成分10%の乳剤各々を得る。

製剤例 8

本発明化合物(1)~(4)の各々2部、合成含水酸化珪素1部、リグニンスルホン酸カルシウム2部、ペントナイト80部およびカオリンクレー65部をよく粉砕混合し、水を加えてよく練り合せた後、造粒乾燥して有効成分2%の粒剤各々を得る。

製剤例 4

本発明化合物(1)~(4)の各々25部、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート8部、CMC8部、水69部を混合し、粒度が5ミクロン以下になるまで湿式粉砕して有効成分

第 2 表

化合物記号	化 学 構 造 式	備 考
A		市販殺菌剤 メプロニル
B		市販殺菌剤 トリホリン
C		市販殺菌剤 ピラカルボリド
D		市販殺菌剤 カルボキシシン

また防除効力は、調査時の供試植物の発病状態すなわち葉、茎等の菌叢、病斑の程度を肉眼観察し、菌叢、病斑が全く認められなければ「5」、10%程度認められれば「4」、30%程度認められれば「3」、50%程度認められれば「2」、70%程度認められれば「1」、それ以上で化合物を供試していない場合の発病状態と差が認められなければ「0」として、0～5の6段階に評価し、0、1、2、3、4、5で示す。

試験例1 イネ紋枯病予防効果試験

プラスチックポットに砂壤土を詰め、イネ（近畿83号）を播種し、温室内で60日間育成した。6～7葉が展開したイネの幼苗に、製剤例2に準じて乳剤にした供試化合物を、水で希釈して所定濃度にし、それを葉面に充分付着するように茎葉散布した。散布4時間後、イネ紋枯病菌の含菌寒天片を貼付接種した。接種後28℃、多湿下で4日間育成し、防除効力を調査した。その結果を第8表に示す。

次に、製剤例1に準じて水和剤にした供試化合物を、水で希釈し、その所定量を土壌に灌注後7日間温室内で育成し、イネ紋枯病菌含菌寒天片を貼付接種した。接種後28℃、多湿下で4日間育成し、防除効力を調査した。その結果を第4表に示す。

第4表

供試化合物	有効成分施用量 (g/10a)	防除効力
(1)	100	3
(2)	100	5
(3)	100	8
(4)	100	3
A	100	0
C	100	0

試験例3 インゲン白絹病予防効果試験

250ml容プラスチックポットにあらかじめゆすま培地で培養した白絹病原菌を砂壤土とよく混合し詰めた。その上にインゲン（大

す。

第8表

供試化合物	有効成分施用濃度 (ppm)	防除効力
(1)	50	5
	25	5
(2)	50	5
	25	5
(3)	50	5
	25	5
(4)	50	5
	25	5
A	50	8
	25	0
C	50	0

試験例2 イネ紋枯病浸透移行効果試験

130ml容のプラスチックポットに砂壤土を詰め、イネ（近畿83号）を播種し、温室内で8週間育成した。6～7葉が展開したイ

正金時）を播種した。製剤例1に準じて水和剤にした供試化合物を水で希釈し、その所定量を土壌に灌注した。灌注後8週間温室内で育成し、地際部の茎の発病程度により防除効力を調査した。その結果を第5表に示す。

第5表

供試化合物	有効成分施用量 (g/10a)	防除効力
(1)	200	5
(2)	200	5
(4)	200	5
A	500	3

試験例4 コムギ裸黒穂病種子処理試験

製剤例1に準じて水和剤にした供試化合物を、水で希釈して所定濃度にし、その薬液にコムギ裸黒穂病菌（*Ustilago tritici*）を接種感染させたコムギ種子（農林61号）を入れ、24時間浸漬処理した。その後、圃場に播種して栽培し、出穂後に穂の発病状態によ

り防除効力を調査した。その結果を第6表に示す。

第 6 表

供試化合物	有効成分施用量(g/100kg 種子重量)	防除効力
(2)	60	5
(4)	60	5
D	60	5

試験例5 コムギ赤さび病治療効果試験

プラスチックポットに砂壤土を詰め、コムギ(農林78号)を播種し、温室内で10日間育成した。第2～8葉が展開したコムギの幼苗にコムギ赤さび病菌の胞子を接種した。接種後28℃多湿下で1日間育成し、製剤例2に準じて乳剤にした供試化合物を、水で希釈して所定濃度にし、それを葉面に充分付着するように茎葉散布した。散布後28℃照明下で7日間育成し、防除効力を調査した。その結果を第7表に示す。

第 7 表

供試化合物	有効成分施用濃度(ppm)	防除効力
(1)	100	5
	50	5
(2)	100	5
	50	5
(3)	100	5
	50	5
(4)	100	5
	50	5
B	100	8
	50	0

第1頁の続き

⑦発明者 西田 寿美雄 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内
 ⑦発明者 中村 茂雄 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内
 ⑦発明者 前田 清人 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内
 ⑦発明者 高野 仁孝 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Publication of patent applications (A)

(11) Patent application public presentation

Heisei 1-275574

(43) Public presentation

November 6, Heisei 1 (1989)

(54) The name of invention

The disinfectant for plantation arts which makes an active ingredient a substitution dihydropyrane carboxylic acid derivative, its manufacturing process, and it

(21) Application for patent

Showa 63-107007

(22) Application

April 27, Showa 63 (1988)

(72) Inventor

Tadashi Osumi

(72) Inventor

Tatsuya Mori

(72) Inventor

Kazuhiro Tsushima

(71) Applicant

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

The last page is followed.

Specification

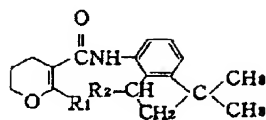
1. Name of Invention

The disinfectant for plantation arts which makes an active ingredient a substitution dihydropyrane carboxylic acid derivative, its manufacturing process, and it

2. Claim

[1]

The substitution dihydropyrane carboxylic acid derivative shown by the following general formula.

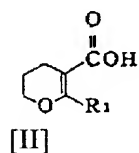


[-- R1 expresses low-grade alkyl group among a formula, and R2 expresses a hydrogen atom or methyl group.]

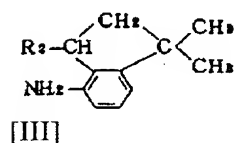
(2)

The manufacturing process of the substitution dihydropyrane carboxylic acid derivative given in the 1st clause characterized by making the substitution amino in out derivative shown by the

substitution dihydropyranecarboxylic acid shown by the general formula [II], or its reactant derivative and general formula [III] react.



[-- R1 expresses low-grade alkyl group among a formula.]



[-- R2 expresses a hydrogen atom or methyl group among a formula.]

(3)

The disinfectant for plantation arts characterized by containing a substitution dihydropyrane carboxylic acid derivative given in the 1st clause as an active ingredient.

3. Detailed Explanation of Invention

<Field of the Invention>

This invention relates to the disinfectant for plantation arts which makes an active ingredient a substitution dihydropyrane carboxylic acid derivative, its manufacturing process, and it.

<The conventional technology>

That sterilization activity is accepted in a certain kind of dihydropyrane carboxylic acid derivative

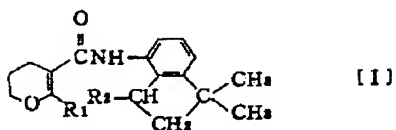
<Object of the Invention>

However, the compound illustrated by these articles is inadequate in respect of effect etc., and development of a medicine with few faults which are hard to say and start is wished what should not necessarily be carried out satisfactory.

<The means for solving a subject>

The substitution dihydropyrane carboxylic acid derivative shown by the following general formula [I] found out having little outstanding sterilization activity of the above faults, and these inventors resulted in this invention, as a result of carrying out various examination in order to develop the compound which has the outstanding sterilization activity in view of such a situation.

That is, this invention offers the disinfectant for plantation arts which contains the substitution dihydropyran carboxylic acid derivative (this invention compound is called hereafter) shown by general formula [I], its manufacturing process, and it as an active ingredient.

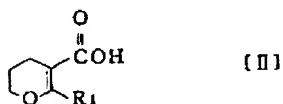


R1 expresses low-grade alkyl group among [type, and R2 expresses a hydrogen atom or methyl group.]

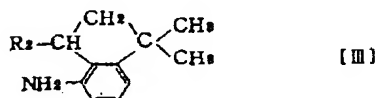
as the plant disease which has an effect excellent in this invention compound -- for example sheath blight disease of a rice (*Rhizoctonia solani*), False sheath blight disease (*Rhizoctonia oryzae*, *R.solani* III B type), The rust disease of wheat (*Puccinia striiformis*, *P.graminis*, *P.recondita*, *P.hordei*), snow mould (*Typhula incarnata*, *T.ishikariensis*), Loose smut (*Ustilago tritici*, *U.nuda*), drooping disease of various crops (*Rhizoctonia solani*), Southern blight (*Corticium rolfsii*), A potato, the *Rhizoctonia* disease of a beat (*Rhizoctonia solani*), The morning star disease of a pear (*Gymnosporangium haraeum*), The failure disease of an apple (*Venturia inaequaris*), leaf blight, such as grass and grass (*Rhizoctonia solani*), Southern blight (*Corticium rolfsii*), Leaf rust disease (*Uromycestriifolii*), snow mould (*Typhula incarnata*, *T.ishikariensis*) etc. is mentioned.

Next, the manufacturing process of this invention compound is explained in detail.

This invention compound can manufacture a metaphor by making the substitution amino in out derivative shown by the substitution dihydropyran carboxylic acid shown by the general formula [II], or its reactant derivative and general formula [III] react.



R1 expresses the same meaning as the above among [type.]



R2 expresses the same meaning as the above among [type.]

as the solvent used in the above-mentioned reaction although a solvent is not necessarily required -- for example

Hydrocarbon, such as benzene, toluene, and xylene

Halogenated hydrocarbon, such as chloro benzene, chlorination methylene, chloroform, and a carbon tetrachloride

Ether, such as diiso propyl ether, a tetra-hydrofuran, and dioxane

Ketone, such as acetone and methyl ethyl ketone

Ester, such as ethyl acetate

Nitrile, such as aceto nitrile

dimethylsulfoxide,

dimethylform amide,

Water etc. is mentioned.

The range of the substitution dihydropyran carboxylic acid in which the quantity of the trial agent used for the above-mentioned reaction is usually shown by the general formula [II] to 1Eq of substitution amino in out derivatives shown by the general formula [III], or 0.4-1.5Eq of its reactant derivative is 0.5-1.1Eq preferably.

Although the above-mentioned reaction temperature can be taken arbitrarily, its flowing-back temperature of 0DEGC to reaction liquid is usually desirable.

As the substitution dihydropyran carboxylic acid shown by the general formula [II] to be used, or its reactant derivative, corresponding carboxylic acid, an acid anhydride, an acid chloride, an acid bromide, carboxylate ester, etc. can be raised, and it can be made to react to the bottom of existence of suitable reaction aid according to the substitution dihydropyran carboxylic acid shown by the general formula [II] to be used, or its reactant derivative.

For example, when using carboxylic acid, 1-(3- dimethylamino propyl) -3- ethyl carbodiimideMECHIODAIDO, dicyclohexylcarbodiimide, 3 chlorination Lynn, etc. can be used, Moreover, when using carboxylate ester, hydrogenation sodium, sodium methylate, sodium ethylate, etc. can be used.

Furthermore, when using acid halide or an acid anhydride, sodium hydroxide, water oxidization potassium, triethyl amine, N- methylmorpholine, etc. can be used.

Although these reaction auxiliary agent is usually used in 2Eq from the amount of catalysts, it can react at 0.95-1.1Eq preferably.

After a reaction end can remove reaction aid or its reaction product by filtration or flush, if a solvent is distil(ed), it can obtain the substitution dihydropyran carboxylic acid derivative shown by the general formula [I], and it can also refine it further by re-crystallizing under benzene, toluene, methanol, ethanol, diiso propyl ether, hexane, chloroform, etc.

When using this invention compound as an active ingredient of a disinfectant, any ingredients of other may not be added but you may use as it is, but it mixes with a solid carrier, a liquid carrier, and the auxiliary agent for a surface-active agent and other tablets, and usually manufactures

medicine and uses for an emulsion, wettable powder, a suspension, a grain agent, a powder agent, liquid medicine, etc.

In these tablets, this invention compound is preferably contained 2-80% 0.1-99.9% by a bulk density as an active ingredient.

As a solid carrier,

Kaolin clay,

attapulgate clay,

Bentonite,

Acid clay,

Pyrophyllite,

Talc,

Diatomite,

Calcite,

corn cob powder,

Walnut shell flour,

Urea,

Ammonium sulfate,

Fine powder or granular things, such as synthetic water oxidization silicon, are raised,

As a liquid carrier,

Aromatic hydrocarbon, such as xylene and methylnaphthalene

Alcohol, such as iso propanol, an ethylene glycol, and cellosolve

Ketone, such as acetone, cyclo hexanone, and iso phorone

Plant oil, such as soybean oil and cottonseed cake oil,

Dimethyl sulfoxide,

Acetonitrile,

Water etc. is raised.

As the surface-active agent used for emulsification, distribution, a wet spreading, etc.,

alkyl sulfate ester salt,

alkyl (aryl) sulfonic acid salt,

dialkylsulfo succinic acid salt,

Poly oxy ethylene alkyl aryl ether phosphate ester salt,

Anionic surfactants, such as naphthalene sulfonic acid formalin condensate,

Poly oxy ethylene alkyl ether,

polyoxyethylenepolyoxy propylene block copolymer,

Sorbitan fatty acid ester,

Non-ion surface-active agents, such as poly oxy ethylene sorbitan fatty acid ester, etc. are raised.

As the auxiliary agent for a tablet,

Lignin-sulfonic-acid salt,

Alginic acid salt,

Polyvinyl alcohol,

Gum arabic,

CMC (carboxymethyl cellulose),

PAP (acid Lynn acid iso propyl) etc. is raised.

These tablets do not dilute, but are diluted with remaining as it is or water, and carry out the object for direct use to a vegetable object, or carry out the object for use to soil.

Furthermore, in detail, the above-mentioned tablet is sprinkled dust(ed) to a vegetable object, or it sprinkles, dust or granule application to the soil surface, or can be used with various forms, such as mixing with soil further after that if needed.

Moreover, when using as a seed processing agent, seed dressing processing, seed immersion processing, etc. can be carried out, and it can use.

Moreover, reinforcement of sterilization effect is also expectable by mixing with other disinfectants and using.

Furthermore, it can mix with an insecticide, a miticide agent, a nematocidal agent, a weed killer, a vegetable growth regulation agent, manure, and a soil improvement agent, and can also use.

In addition, this invention compound can be used as an active ingredient of disinfectants, such as a paddy field, Hataji, an orchard, a pasture, and a grass ground.

Although the amount of use changes with a climate condition, a tablet form, the time for use, a method, a place, object disease, object crops, etc. when using this invention compound as an active ingredient of a disinfectant,

Usually, 0.5g per a. - 100g is 1g - 50g preferably,

When diluting an emulsion, wettable powder, a suspension, liquid medicine, etc. with water and carrying out the object for use, the concentration for use is - [0.005% of] 0.5% preferably - [0.001% of] 1%,

The object for use of a grain agent, the powder agent, etc. is carried out as it is, without diluting in any way.

<The effect of invention>

Since this invention compound shows outstanding effect to the plant disease by the microbe belonging to various plant pathogens, especially Basidiomycetes, it can be used for various uses as an active ingredient of a disinfectant.

<Case of the operation>

Below, the example of manufacture, the example of a tablet, and the example of an examination explain this invention in more detail.

First, the example of manufacture is shown.

The example 1 of manufacture

(Composition of a compound (2))

Dissolving out 0.80g (1.7mmol) 1, 1, and 3- trimethyl -4- amino in and pyridine 0.28g (8.5mmol) in tetra-hydrofuran 10ml, and agitating by 5 or less DEGC of inner temperature under ice cool

It agitated at room temperature after dropping overnight, and, subsequently water and ethyl acetate were added and extracted.

After chloride and water washed the organic layer 5%, it was dried with anhydrous sodium sulfate.

The crystal obtained by distil(ing) a solvent was washed by n- hexane, it dried, and 0.37g of N-(1, 1, 3- trimethyl -4- indanyl) -2- methyl dihydropyrane carboxylic amide was obtained. (78% of yield) .

The example 2 (composition of a compound (1)) of manufacture

this after melting 0.20g (1.42mmol) of 2- methyl dihydropyrane carboxylic acid, and 1-(3- dimethylamino propyl) -3- ethyl carbodiimide MECHIODAIDO 0.42g (1.4.2mmol) to chlorination methylene 10ml and agitating at room temperature for 1 hour -- out 1 and 1- dimethyl -4- amino in -- 0.23g (1.42mmol) was added and it was made to react under 6-hour flowing back

Subsequently, 0.17g of N-(1 and 1- dimethyl -4- indanyl) -2- methyl dihydropyrane carboxylic amide was obtained by adding and extracting chlorination methylene and water in reaction liquid, and refining an organic layer by the column chromatography after concentration (n- hexane: deployment liquid; ethyl acetate = 80:20) (42% of yield).

The example 3 (composition of a compound (4)) of manufacture

Out 0.33g (2.17mmol) 2- ethyl dihydropyrane carboxylic acid ethyl 0.40g (2.17mmol) and 1 and 1, and 3- trimethyl -4- amino in is dissolved in dimethyl sulfoxide 5ml.

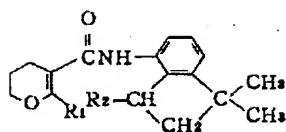
Then, after agitating in 80-90DEGC for 6 hours, reaction liquid was opened in iced water and ethyl acetate extracted.

0.27g of N-(1, 1, 3- trimethyl -4- indanyl) -2- ethyl dihydropyrane carboxylic amide was obtained by condensing, after washing extraction liquid, and refining the obtained residual substance by column chromatography (deployment liquid; n- hexane : ethyl acetate =80:20). (40% of yield) .

Some of these invention compounds which can be manufactured according to the above manufacturing processes are shown in the 1st table.

1st Table

The compound shown by the following general formula



化合物番号	R ₁	R ₂	物 性
(1)	CH ₃	H	$n_D^{18.5}$ 1.5 6 8 9
(2)	CH ₃	CH ₃	mp 1 1 9.1 °C
(3)	C ₂ H ₅	H	$n_D^{21.0}$ 1.5 5 8 7
(4)	C ₂ H ₅	CH ₃	$n_D^{21.0}$ 1.5 5 1 2

Next, the example of a tablet is shown.

In addition, the compound number of the 1st table shows this invention compound.

A part is a weight part.

The example 1 of a tablet

This invention compound (1) - (4) improves 50 copies, three copies of lignin-sulfonic-acid calcium, two copies of sodium lauryl sulfate, and 45 copies of synthetic water oxidation silicon respectively pulverization mixture, and the wettable powder of each of 50% of an active ingredient is obtained.

The example 2 of a tablet

each 10 part of this invention compound (1) - (4), polyoxy ethylene styryl phenyl ether 14 part, dodecylbenzenesulfonic acid calcium 6 part, and xylene 70 part are often mixed, and the emulsions of each of 10% of active ingredients are obtained.

The example 3 of a tablet

Compound of this invention (1) After [- (4)] improving two parts, synthetic water oxidation silicon 1 part, lignin acid sulfonic acid calcium 2 part, bentonite 80 part, and kaolin clay 65 part respectively pulverization mixture, adding water and kneading together, granulate dryness is carried out and the grain agents of each of 2% of active ingredients are obtained.

The example 4 of a tablet

wet pulverization is carried out and the suspension agents of each of 25% of active ingredients are obtained until it mixes each 25 part of this invention compound (1) - (4), poly oxy ethylene sorbitan monooleate 3 part, CMC8 part, and water 69 part and a particle size becomes 5 microns or less.

The example 5 of a tablet

pulverization mixture is improved each 2 part of this invention compound (1) - (4), kaolin clay 88 part, and talc 10 part, and the powder agents of each of 2% of active ingredients are obtained.

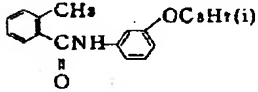
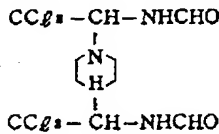
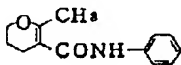
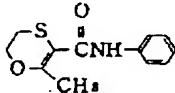
The example 6 of a tablet

each 10 part of this invention compound (1) - (4), polyoxy ethylene styryl phenyl ether 1 part, and water 89 part are mixed, and the liquid medicine of each of 10% of active ingredients is obtained.

Next, the example of an examination shows that this invention compound is useful as an active ingredient of a disinfectant.

In addition, the compound number of the 1st table shows this invention compound, and the compound sign of the 2nd table shows the compound used for comparison and contrast.

2nd Table

化合物記号	化学構造式	備考
A		市販殺菌剤 メプロニル
B		市販殺菌剤 トリボリン
C		市販殺菌剤 ビラカルオリド
D		市販殺菌剤 カルボキシシン

Controlling effect Moreover, bacteria, such as an onset-of-a-disease state of the test plant at the time of investigation, i.e., a leaf, and a stalk

The example 1 of an examination

Rice sheath blight disease preventive effect examination

sand loam was put in the plastic pot, the rice (Kinki No. 33) was sow(ed), and it raised for 60 days in the greenhouse.

The test compound used as the emulsion at the seedling of the rice which 6-7 leaf developed according to the example 2 of a tablet was diluted with water, and was made into predetermined concentration, and foliage spraying of it was carried out so that it might adhere to leaf surface enough.

Pasting inoculation of the piece of bacteria-containing agar of rice sheath blight disease bacteria was carried out 4 hours after spraying.

It raised for four days after [inoculation] 28DEGC, and under humid, and controlling effect was investigated.

The result is shown in the 3rd table.

3rd Table

供試化合物	有効成分應用濃度 (ppm)	防除効力
(1)	5 0	5
	2 5	5
(2)	5 0	5
	2 5	5
(3)	5 0	5
	2 5	5
(4)	5 0	5
	2 5	5
A	5 0	8
	2 5	0
C	5 0	0

The example 2 of an examination

The rice sheath blight disease osmosis shift effect examination

sand loam was put in the plastic pot of 180ml volume, the rice (Kinki No. 33) was sow(ed), and it raised for eight weeks in the greenhouse.

The test compound made into the rice which 6-7 leaf developed at the wettable powder agent according to the example 1 of a tablet was diluted with water, the predetermined quantity was raised in the greenhouse for after [irrigation] seven days in soil, and pasting inoculation of the piece of rice sheath blight disease bacteriabacteria-containing agar was carried out.

It raised for four days after [inoculation] 28DEGC, and under humid, and controlling effect was investigated.

The result is shown in the 4th table.

4th Table

供試化合物	有効成分施用量 (g/10a)	防除効力
(1)	100	3
(2)	100	5
(3)	100	8
(4)	100	3
A	100	0
C	100	0

The example 3 of an examination

Kidney bean southern blight preventive effect examination

The white silk disease germ cultivated by Fusuma culture medium beforehand attached to 250ml volume plastic pot was often mixed with sand loam.

The kidney bean (Taisho sweet potato) was sow(ed) on it.

The test compound made into the wettable powder agent according to the example 1 of a tablet was diluted with water, and the predetermined quantity was irrigation(ed) in soil.

It raised in an after [irrigation] three-week greenhouse, and controlling effect was investigated according to the onset grade of the stalk of part near soil.

The result is shown in the 5th table.

5th Table

供試化合物	有効成分施用量 (g/10a)	防除効力
(1)	200	5
(2)	200	5
(4)	200	5
A	500	3

The example 4 of an examination

wheat nakedness smut seed processing examination

The test compound made into the wettable powder agent according to the example 1 of a tablet was diluted with water, and was made into predetermined concentration, the wheat seed (agriculture and forestry No. 61) which carried out inoculation infection of the wheat nakedness smut bacillus (*Ustilago tritici*) was put into the medical fluid, and immersion processing was carried out for 24 hours.

Then, it sow(ed) and grew and controlling effect was investigated according to the onset-of-a-disease state of an ear after earing up.

The result is shown in the 6th table.

6th Table

供試化合物	有効成分施用量(g/100kg 種子重量)	防除効力
(2)	60	5
(4)	60	5
D	60	5

The example 5 of an examination

The wheat rust disease medical treatment effect examination

Sand loam was put in the plastic pot, sowing of wheat (agriculture and forestry No. 73) was carried out, and it raised for ten days in the greenhouse.

The spore of wheat rust disease bacteria was inoculated into the seedling of wheat which the 2-8th leaves developed.

It raised for one day under after [inoculation] 28DEGC humid, the test compound used as the emulsion according to the example 2 of a tablet was diluted with water, and was made into predetermined concentration, and foliage spraying of it was carried out so that it might adhere to leaf surface enough.

It raised for seven days under after-spraying 28DEGC lighting, and controlling effect was investigated.

The result is shown in the 7th table.

7th Table

供試化合物	有効成分施用濃度 (ppm)	防除効力
(1)	1 0 0	5
	5 0	5
(2)	1 0 0	5
	5 0	5
(8)	1 0 0	5
	5 0	5
(4)	1 0 0	5
	5 0	5
B	1 0 0	8
	5 0	0

A page [1st] continuation

(72) Inventor
Sumio Nishida
(72) Inventor
Shigeo Nakamura
(72) Inventor
Kiyoto Maeda
(72) Inventor
Jinko Takano

[Official report classification]

Printing of the compensation by the regulation of 2 of Article 17 of patent law

[Section classification]

The 2nd classification of the 3rd section

[Date of issue]

October 17, Heisei 7 (1995)

[A open number]

Provisional publication of a patent Heisei 1-275574

[An open day]

November 6, Heisei 1 (1989)

[fiscal format]

Open patent official report 1-2756

[Application number]

Japanese Patent Application No. 63-107007

[The 6th edition of International Patent Classification]

C07D 309/28 9360-4C

A01N 43/16 A 9155-4H

Procedure revision

November 30, Heisei 6

The Director-General of the Patent Office

1. Display of an incident

Showa 63 patent application No. 107007

2. Name of Invention

The disinfectant for plantation arts which makes an active ingredient a substitution dihydropyrane carboxylic acid derivative, its manufacturing process, and it

3. Those Who Rectify

A relation with an incident

Applicant for a patent

Address

4-5-33, Kitahama, Chuo-ku, Osaka-shi (Heisei first year February 13 residence-indication change)

Name

(209) Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Representation

Woods hero

4. Representative

Address

4-5-33, Kitahama, Chuo-ku, Osaka-shi

Inside of Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Name

Patent attorney

(8597) Mitsuki Moroishi

Contact call (06) 220-3404

5. Object of Compensation

The column of the name of invention of a specification, the column of a claim, and the column of detailed explanation of invention

6. Contents of Compensation

(1)

The name of invention is corrected with "the disinfectant for plantation arts which makes an active ingredient a substitution dihydropyrane carboxylic acid derivative and it."

(2)

A claim is corrected as an attached sheet.

(3)

the 2nd line from under the 2nd page of a specification -- "-- the manufacturing process" and -- are deleted.

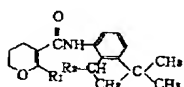
(4)

4th page specification [7th line] - the 8th line -- "-- the manufacturing process" and -- are deleted.

Claim

(1)

The substitution dihydropyrane carboxylic acid derivative shown by the following general formula.



[-- R1 expresses low-grade alkyl group among a formula, and R2 expresses a hydrogen atom or methyl group.]

(2)

The disinfectant for plantation arts characterized by containing a substitution dihydropyrane carboxylic acid derivative given in the 1st clause as an active ingredient.

